ÜBER DOPPELTE NEUTRALE PUNKTE UND DIE ELEKTROMOTORISCHEN KRÄFTE EINIGER THERMOELEMENTE ZWISCHEN -200° UND $+1000^{\circ}$ C.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER DOKTORWÜRDE

DER

HOHEN NATURWISSENSCHAFTLICH-MATHEMATISCHEN FAKULTÄT DER ALBERT-LUDWIGS-UNIVERSITÄT ZU FREIBURG IM BREISGAU

VORGELEGT VON

CONSTANTIN DANNECKER

AUS ESSLINGEN A. N.

ACAD. LUGD. BAT. BIBL.

LEIPZIG

JOHANN AMBROSIUS BARTH

1913

Dekan:
Prof. Dr. Gattermann.

Referent:
Geh.-Rat Prof. Dr. Himstedt.

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

MEINEN ELTERN

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41547017_0117

Für die experimentelle Bestätigung der Realität des Thomsoneffekts, war es von großer Wichtigkeit, daß Tait die Existenz mehrerer neutraler Punkte bei einem und demselben Thermoelement nachweisen konnte. Denn denkt man sich die eine Lötstelle auf der Temperatur des einen neutralen Punktes, die andere Lötstelle auf der Temperatur des anderen neutralen Punktes, so wird das Thermoelement eine gewisse e. m. K. (elektromotorische Kraft) aufweisen. Diese e. m. K. kann ihren Sitz nicht in einer der beiden Lötstellen haben; denn bei der Temperatur des neutralen Punkts ist der Peltiereffekt und damit auch die e. m. K. in der Lötstelle[1]) selber gleich Null. Wenn sich daher beide Lötstellen eines Elements auf den Temperaturen neutraler Punkte befinden, kann die auftretende e. m. K. nur eine Folge des Thomsoneffekts sein. Bei dieser Ansicht Thomsons begreift man, wie er bei Überreichung der Keithmedaille an Tait sagen konnte[2]): „Multiple neutral points is the shortest name I can give in words to the great discovery in Professor Tait's paper". Wie sich aus der Originalabhandlung[3]) ergibt, hatte Tait seine Untersuchungen mit Ketten aus Eisen und Legierungen, bestehend aus Platin mit Iridium, Nickel und Kupfer angestellt. Späterhin[4]) wurde auch Kobalt untersucht. Tait erwähnt, daß die Kobalt-Palladiumkurve bei höheren Temperaturen offenbar einem Wendepunkt zustrebe; von mehrfachen neutralen Punkten ist jedoch nicht die Rede.

Die Folgezeit beschäftigte sich mit der Prüfung der Avenariusschen Formel, welche parabolische Abhängigkeit der

1) Vgl. übrigens P. Czermak, Jahrb. f. Radioakt. u. Elektronik **8.** p. 251. 1911.

2) Proc. Roy. Soc. Ed. **8.** p. 416. 1874/75.

3) Die ausführlichste Veröffentlichung scheint enthalten zu sein in Nature **8.** 1873, Mai und Juni. Eine deutsche Übersetzung findet man: Pogg. Annal. **152.** p. 427. 1874.

4) P. G. Tait, Proc. Roy. Soc. Edinb. **9.** p. 421. 1876 und p. 127. 1887/88.

e. m. K. von der Temperatur ergibt. Damit wären Kurven mit mehrfachen neutralen Punkten nicht möglich gewesen. Aber es zeigte sich bald, daß die Avenariussche Formel für größere Temperaturintervalle keine Geltung zu besitzen schien. Zwar fanden Knott und Mac Gregor[1]) bei Untersuchungen bis zur Temperatur der Glühhitze für viele Metallpaare parabolischen Verlauf der e. m. K., aber andere spätere Messungen von Le Chatelier[2]), Chassigny und Abraham[3]), Dewar und Fleming[4]), Holborn und Day[5]) zeigten, daß die Formel von Avenarius für kleinere Temperaturintervalle brauchbar ist, über größere Intervalle aber nicht gilt. Das gleiche ergaben die Beobachtungen von De Metz[6]), der die Lage des neutralen Punkts zum Nullpunkt und zum Umkehrpunkt zu bestimmen suchte. Bei einigen Metallpaaren treten sogar ganz deutliche Wendepunkte auf, z. B. bei Nickel–Eisen und Eisen–Kupfer[7]), bei Kobalt–Kupfer[8]), bei Silber–Nickel.[9]) An Versuchen, die Avenariussche Formel durch eine andere zu ersetzen, hat es nicht gefehlt.[10]) Sie führten aber zu keinem befriedigenden Ergebnis. Doch scheint man der vorhandenen Literatur nach annehmen zu dürfen, daß der Verlauf der e. m. K. so lange parabolisch ist, als nicht in dem einen der beiden Metalle molekulare Umwandlungen auftreten.

Bei einer Beschäftigung mit der Frage der neutralen Punkte war es nun angezeigt, von vornherein Metalle zu wählen, von denen man wußte, daß sie in Thermoelementen keinen regelmäßigen Verlauf der e. m. K. zeigten. Es wurden Eisen, Nickel, Kobalt und Legierungen derselben wie auch einige andere Metalle, von denen bei Beginn der Arbeit noch

---

1) C. G. Knott u. Mac Gregor, Trans. Roy. Soc. Edinb. **28.** II. p. 321ff.

2) H. Le Chatelier, Compt. rend. **102.** p. 819. 1886.

3) Chassigny u. M. Abraham, Compt. rend. **112.** p. 1198. 1891.

4) J. Dewar u. J. A. Fleming, Phil. Mag. (5) **40.** p. 118. Besprechung dieser Resultate durch W. R. Hamilton u. J. D. H. Dickson, Nature **85.** p. 193. 1910.

5) L. Holborn u. A. Day, Berl. Sitzgsber. 1899. p. 691.

6) G. de Metz, Compt. rend. **139.** p. 447. 1904.

7) E. Ph. Harrison, Phil. Mag. (6) **3.** p. 177. 1902.

8) H. Pécheux, Compt. rend. **147.** p. 532. 1908.

9) G. v. Hevesy u. E. Wolff, Phys. Zeitschr. **11.** p. 473. 1910.

10) S. W. Holman, Phil. Mag. (5) **41.** p. 465. 1896.

keine Messungen über größere Temperaturintervalle vorlagen, gewählt. Die Aussicht, etwaige Unregelmäßigkeiten im Verlauf der e. m. K. zu finden, wuchs außerdem mit der Größe des Temperaturintervalls; die folgenden Messungen liegen zwischen -200^0 C und 1000^0 C.

Über ein so großes Temperaturgebiet erstreckten sich nur die Messungen von Holborn und Day und von Harrison (l. c.). Ferner reichen von 0^0 bis etwa 1000^0 die ebenfalls schon erwähnten Arbeiten von Pécheux und Hevesy u. Wolff (-80^0 bis $+920^0$), sowie die von Barett[1]); Barus[2]) u. a. haben speziell für Meßzwecke Platin und dessen Legierungen untersucht. Mehrfache neutrale Punkte fand nur Barett bei Eisen–Nickeleisen.

Die Auffindung von Metallkombinationen mit mehrfachen neutralen Punkten scheint mir übrigens auch für andere Untersuchungen ein gewisses Interesse zu haben. Man[3]) bemüht sich gegenwärtig, die teils auf thermodynamischem, teils auf elektronentheoretischem Wege gefundenen Gleichungen der Thermoelektrizität experimentell zu prüfen. Dabei dürfte die Wahl der Metalle bzw. Metallpaare nicht ganz gleichgültig sein. Hat eine Funktion (Peltiereffekt, Thomsoneffekt) einen recht charakteristischen Verlauf, so wird sich die Übereinstimmung oder Nichtübereinstimmung der berechneten und beobachteten Resultate auch dann noch mit einiger Sicherheit entscheiden lassen, wenn die beobachteten Werte sich nur schwer oder gar nicht genau bestimmen lassen, wie z. B. beim Thomsoneffekt. Metallpaare mit doppelten neutralen Punkten werden aber vermutlich auch für sonstige Effekte einen ausgeprägten Verlauf zeigen.

Die folgenden Untersuchungen sind im wesentlichen in den Jahren 1908 und 1909 ausgeführt. 1912 wurden die interessanteren Metallpaare, hergestellt aus anderen Materialien, nochmals untersucht, teils zur Kontrolle der früheren Beobachtungen, teils, weil die neuen Materialien noch zu anderweitigen Untersuchungen (Thomsoneffekt) verwendet werden sollten.

---

1) W. F. Barett, Phil. Mag. (5) **49.** p. 309. 1900.

2) C. Barus, Phil. Mag. (5) **34.** p. 376. 1892.

3) P. Czermak, Jahrb. f. Radioakt. u. Elektronik **8.** p. 241ff. 1911. Ferner J. Koenigsberger u. J. Weiss, Ann. d. Phys. p. 1. 1911.

I. Kurze Andeutung der Methoden und Meßeinrichtungen.

Um die Abhängigkeit der thermoelektromotorischen Kraft von der Temperatur bei einem Thermoelement zu ermitteln, müssen sich einerseits beliebige Temperaturunterschiede zwischen den zwei Berührungsstellen der beiden zu untersuchenden Metalle herstellen und genau messen lassen, andererseits ist die auftretende e. m. K. genau zu bestimmen.

Somit sind zunächst zu betrachten:

1. Die Thermoelemente und der von ihnen gebildete Stromkreis.
2. Die Messung der im Stromkreis auftretenden e. m. K.
3. Herstellung der verschiedenen Temperaturdifferenzen zwischen den beiden Lötstellen.
4. Messung dieser Temperaturdifferenzen.

1. Die Thermoelemente und der von ihnen gebildete Stromkreis.

Das Material der Thermoelemente hatte bei den Untersuchungen vom Jahre 1908/09 Drahtform bzw. (bei Kobalt und Aluminiumbronze) Streifenform. 1912 wurde in Hinsicht auf die schon erwähnten Thomsoneffektmessungen durchweg Streifenform gewählt. Dies war übrigens für die vorliegenden Untersuchungen der e. m. K. kein Vorteil (vgl. unten p. 42). Die Länge der Blechstreifen betrug ca. 1 m. Die Dicke der Drähte war etwa 1 mm, die der Blechstreifen 0,5 mm. Die Breite der Blechstreifen variierte zwischen 2 und 5 mm. Nickel, Kobalt und Aluminium wurden von der Firma Merck in Darmstadt bezogen, Aluminiumbronze von der Aluminiumindustrie A.-G. Neuhausen und der Nickeleisendraht von der Gesellschaft „Le Ferro-Nickel“ in Lizy sur Ourcq. Die übrigen Drähte waren im Physikalischen Institut der K. Technischen Hochschule in Stuttgart vorhanden. Die im Jahr 1912 den Messungen unterworfenen Materialien stammen teils von der Firma Kahlbaum (Nickel- und Kobaltblech), teils aus der Argentanfabrik von Dr. Geitner (Nickelin- und Neusilberblech).

Um die Thermoelemente herzustellen wurden zwei dieser Drähte in der Sauerstoffflamme zusammengeschmolzen, die Lötstelle auf Festigkeit durch Hämmern und Abfeilen geprüft und hernach nochmals auf Rotglut erhitzt. Das Zu-

sammenschmelzen der Blechstreifen 1912 bereitete große Schwierigkeiten (meist trat mit dem Schmelzen auch Oxydation ein), weshalb ich zur Lötung mit reinem Gold überging. Eine Fehlerquelle dürfte damit nicht eingeführt sein, da Inhomogenitäten nicht an der Lötstelle, sondern an den Stellen größten Temperaturgefälles am gefährlichsten sind.[1]) Übrigens wird das Material an der Verbindungsstelle auch schon beim Aneinanderschmelzen inhomogen.

Die beiden freien Enden des Elementes bildeten an ihrer Verbindungsstelle (Quecksilberkontakt bzw. Zinnlötung) mit den Leitungsdrähten (Kupfer) die sogenannte zweite Lötstelle.

Da nun die Temperaturdifferenz zwischen heißer und kalter Lötstelle am zweckmäßigsten ebenfalls mit einem Thermoelement bestimmt wird, ergeben sich zwei thermoelektrische Kreise, deren e. m. K. zu messen und zu vergleichen sind.

2. Messung der elektromotorischen Kraft.

a) Prinzip der Messungen.

Zur Feststellung der e. m. K. des Meßthermoelementes diente ein Millivoltmeter (vgl. unten bei der Temperaturmessung).

Bei der Messung der zu untersuchenden Thermoelemente mußte die Messung sehr kleiner e. m. K. in Betracht gezogen werden, deshalb ist eine Anordnung ähnlich der von Chassigny und Abraham[2]) bzw. von Noll[3]) gewählt. Dieselbe beruht auf der Anwendung der Kompensationsmethode von Du Bois-Reymond.

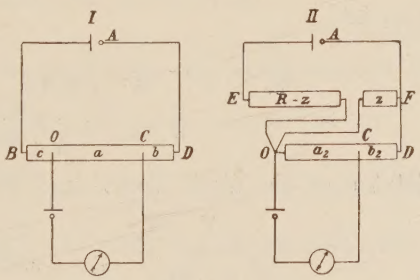

Fig. 1.

Bezeichnet man die e. m. K. eines Normalelementes mit N, des Thermoelementes mit T, eines Akkumulators mit A, so hat man bei gewöhnlicher Anordnung I (Fig. 1 I)

1) W. P. White, Phys. Rev. **26.** p. 535. 1908; **31.** p. 135. 1910.

2) Chassigny u. M. Abraham, Ann. de chim. et de phys. (6) **27.** p. 355. 1892.

3) K. Noll, Wied. Ann. **53.** p. 874. 1894.

(1) $$\frac{N}{A} = \frac{a}{a + b + c + W_a}$$

(2) $$\frac{T}{A} = \frac{a_1}{a_1 + b_1 + c + W_a}$$

und da

$$a + b = a_1 + b_1$$

sein soll:

(3) $$\frac{T}{N} = \frac{a_1}{a}.$$

Dabei bezeichnen a, b, c die Widerstände in den einzelnen Zweigen, W_a den Widerstand des Akkumulators. In (2) würde der Widerstand a_1 bei Messung kleiner e. m. K. sehr klein ausfallen (wenn nicht etwa $a + b$ außerordentlich groß gemacht wird) und deshalb nur schwer mit der gewünschten Genauigkeit zu messen sein.

Nimmt man jedoch Schaltung II (Fig. 1 II), so ergibt sich zwischen O und D die e. m. K.:

$$V = \frac{A x}{R + W_a}.$$

T/V wird dann analog mit Gleichung (2) (indem V an Stelle von A und W_v an Stelle von W_a tritt):

(2′) $$\frac{T}{V} = \frac{a_2}{a_2 + b_2 + W_v}.$$

Nun ist

$$\frac{1}{W_v} = \frac{1}{x} + \frac{1}{R - x + W_a} = \frac{R + W_a}{R x - x^2 + W_a x}$$

$$W_v = \frac{R x - x^2 + W_a x}{R + W_a}.$$

Setzt man die Werte von V und W_v in (2′) ein, so kommt:

$$\frac{T}{A \dfrac{x}{R + W_a}} = \frac{a_2}{a_2 + b_2 + \dfrac{R x - x^2 + W_a x}{R + W_a}}.$$

Durch Multiplikation mit $R/(R + W_a)$ kommt man zur Form:

$$\frac{T}{A} = \frac{a_2 \cdot \dfrac{x}{R}}{a_2 + b_2 + W_a \left(\dfrac{a_2 + b_2 + x}{R} \right) + x \left(1 - \dfrac{x}{R} \right)}.$$

Genau dieselbe Form erhält man auch nach den allgemeinen Kirchhoffschen Regeln.

$(a_2 + b_2 + z)/R$ ergibt sich in meiner Anordnung (1908) zu 0,86, W_a, der Widerstand des Akkumulators, ist an und für sich sehr klein. Die Genauigkeit leidet deshalb nicht, wenn man das Produkt $W_a\{(a_2 + b_2 + z)/R\}$ einfach gleich W_a setzt, zumal dieses W_a der Summe $a_2 + b_2 + z(1 - z/R)$ gegenüber (beinahe 19000 Ohm) fast verschwindend klein ist. Wir können somit schreiben:

$$(2'') \qquad \frac{T}{A} = \frac{a_2 \frac{z}{R}}{a_2 + b_2 + z\left(1 - \frac{z}{R}\right) + W_a}.$$

Macht man nun die Messungen derart, daß

$$a_2 + b_2 = a + b = \text{const.}$$

und daß ebenso

$$z(1 - z/R) = c = \text{const.},$$

was sich, wenn z und R für alle Messungen konstant sind, leicht erreichen läßt, so erhält man aus (1) und (2''):

$$(3'') \qquad \frac{T}{N} = \frac{a_2 z}{a R} \qquad T = N \frac{a_2 z}{a R}.$$

Durch günstige Wahl z und R kann man es also erreichen, daß a_2 bequem meßbare Werte erhält.

b) Experimentelle Anordnung.

Die Schaltung II erlaubt es, die e. m. K. der Thermoelemente zu messen, aber sie genügt nicht zur Kompensation des Normalelementes gegen den Akkumulator, weil die e. m. K. des Normalelementes zu groß ist. Es wird also ein einfacher Übergang von Schaltung II zu Schaltung I und umgekehrt notwendig. Dies ist erreicht bei der Anordnung Fig. 2. Mittels des Quecksilberkontaktes bei O vertauscht man die eine Schaltung mit der anderen. Es ist noch zu erwähnen, wie die Summe der Widerstände $a_2 + b_2$ bzw. $a + b$ konstant gehalten wurde. I und II (Fig. 2) sind zwei Widerstandskästen von je 11111 Ohm. Entfernt

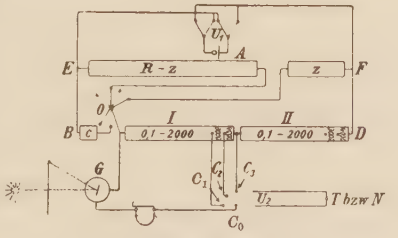

Fig. 2.

man nun aus Kasten II sämtliche Stöpsel und aus Kasten I jene mit den Nominalwerten 4000 und 3000 Ohm, so ist der konstante Wert $a_2 + b_2 = 18111$ Ohm. Schaltet man die Enden des thermoelektrischen Stromkreises (bei U_2) zwischen C_0 und C_1, so stehen zur Kompensation der e. m. K. 4111 Ohm zur Verfügung, die jeweils in Kasten I gezogen und am entsprechenden Platz in II eingesetzt werden. Reichen 4111 Ohm nicht aus zur Kompensation, so setzt man das Thermoelement zwischen C_0 und C_2 bzw. C_0 und C_3, wodurch 7111 bzw. 11111 Ohm verfügbar werden, ohne daß die Summe von $a_2 + b_2$ geändert wäre. So ist es möglich, mit zwei Widerstandskästen auszukommen, da nach Wahl von z und R die Größen $(R - z)$, z und c konstant sind.

Bei U_1 bzw. U_2 konnten die Pole des Akkumulators bzw. des Thermoelementes vertauscht werden, um fremde Spannungen aus den Messungen zu eliminieren.

In den Messungen vom Jahre 1908/09 war die Einrichtung im wesentlichen dieselbe, nur fehlte U_1 und ferner hatte das Verhältnis z/R einen anderen Wert (vgl. unten).

c) Galvanometer.

Das bei der Kompensation als Nullinstrument verwendete Deprez-d'Arsonvalgalvanometer (42,5 Ohm) lieferte die Angaben der e. m. K. auf 0,1 bzw. 4 vom Tausend (0,1 in Schaltung I, 4 in Schaltung II). Es ist aber zu berücksichtigen, daß sich in Schaltung I Größen unter ca. 0,01 M.-V. nicht mehr messen lassen würden, da diese e. m. K. zur Kompensation 0,1 Ohm nötig hätte und der Kasten kleinere Widerstände nicht besitzt. In Schaltung II sind zur Kompensation von 0,01 M.-V. rund 6,5 Ohm erforderlich. Es sind also hier die e. m. K. kleiner, als 0,01 M.-V., noch leicht meßbar.

d) Normalelement.

Als Normalelement wurde ein von mir selbst hergestelltes Cadmiumelement verwendet.[1])

Das Element (e. m. K. $= N$) wurde mit einem von der Phys.-Techn. Reichsanstalt geeichten Westonelement (e. m. K.

1) Ostwald-Luther, Physiko-chem. Messungen p. 361. 1902. — K. Kahle, Zeitschr. f. Instrumentenk. Heft 5. 1893. — W. Jäger u. K. Kahle, Zeitschr. f. Instrumentenk. Heft 6. 1898.

$= N_w = 1{,}019$ Volt bei 22°) verglichen. Die Spannungsdifferenzen zwischen beiden Elementen sind in Tabelle 1 angegeben.

Tabelle 1.

Datum 1908/09.	14./10.	16./10.	24./11.	26./11.	28./11	3./3.	4./3.	5./3.
Diff. $(N - N_w)$ in Millivolt	0,42	0,34	0,27	0,30	0,29	0,42	0,315	0,25
						0,285	0,280	
							0,220	

Der Unterschied zwischen dem größten und dem kleinsten der angeführten Werte ist 0,2 M.-V., so daß von hier aus ein Fehler von höchstens 2 von 10000 für die Messung der e. m. K. resultieren kann. Dieser Fehler kommt nicht in Betracht. Es ist somit für die Rechnungen aus obigen Differenzen der Mittelwert genommen und gesetzt:

$$N = N_w + 0{,}0003 \text{ Volt},$$

bei 22° C.

$$N_{22} = 1{,}019 + 0{,}0003 = 1{,}0193 \text{ Volt},$$

bei t^0 C.

$$N_t = 1{,}0193 + (22 - t).0{,}00004 \text{ (Ostwald-Luther)}.$$

Das Cadmiumelement im Jahre 1912 wurde einfach nach den Angaben von Ostwald-Luther hergestellt.

Vergleich mit dem Westonelement (vgl. Tab. 1a):

Tabelle 1a.

Datum 1912	22./3.	24./3.	27./3.	9./5.	21./5.
Diff. $(N - N_w)$ in Millivolt	0,49	0,56	0,52	0,36	0,45

somit:

$$N_{22} = 1{,}0187 + 0{,}0005 = 1{,}0192 \text{ Volt}.$$

Es ist diesmal für N_w nicht 1,0190, sondern 1,0187 gesetzt, gemäß den neuen Festsetzungen über die e. m. K. von Cadmiumelementen.[1]) Diese neuen Festsetzungen sind im Jahre 1910 veröffentlicht. Die schon im Jahre 1909 mit dem alten Werte 1,019 berechneten Tabellen sind nicht mehr umgerechnet, da ein Fehler der e. m. K. von 3 auf 10000 gegenüber den bei der Temperaturmessung auftretenden Fehlern nicht berücksichtigt zu werden braucht.

1) Berichte d. Deutsch. Phys. Ges. p. 1050. 1910.

e) Widerstände.

Die besonders in Betracht kommenden Widerstandskästen I und II (Fig 2), insbesondere I, wurden in der Wheatstoneschen Brückenanordnung sehr genau geprüft. Die Abweichungen von den Werten eines in der Phys.-Techn. Reichsanstalt geeichten Kastens waren, von wenigen Werten abgesehen, so gering, daß sie vernachlässigt werden konnten. Die von Unrichtigkeiten der Widerstände herrührenden Fehler dürften 2 von 10000 nicht überschreiten, sind also weit geringer, als die von mangelnder Empfindlichkeit des Galvanometers herrührenden Fehler (p. 12). Ein Vergleich der Widerstände fand sowohl im Jahre 1908 als im Jahre 1912 statt.

Das Verhältnis z/R mußte ebenfalls möglichst genau bestimmt werden. Dies kann geschehen entweder durch Messung der Widerstände z und R oder durch direkten Vergleich. Erfordert nämlich Schaltung I zur Kompensation irgend einer e. m. K. a_1 Ohm, Schaltung II aber a_2 Ohm, so ergibt sich aus den Gleichungen (3) und (3″) (p. 10 und 11):

$$a_2 \cdot z/R = a_1$$

also

$$\frac{z}{R} = \frac{a_1}{a_2}.$$

Beide Methoden wurden benutzt, 1909 mehr die erstere, 1912 die letztere. Die Widerstände selber wurden Ende Mai 1908 aus 0,1 mm dickem Manganindraht hergestellt.

Die Messung der Widerstände ergab Tabelle 2.

Tabelle 2.

Datum 1908/09.	5./6.	12./7.	31./8.	17./10.	28./11.	9./3.
z	617,11	617,0	616,88	616,86	616,84	616,66
$R - z$	21193	21182	21175	21172	21172	21167
$\log z/R$	8,45171	,45185	,45189	,45194	,45193	,45191

Nach der zweiten Methode wurden für $\log z/R$ Werte gefunden teils kleiner, teils größer als in der vorhergehenden Tabelle. Auf Grund meiner Beobachtungen hielt ich die durch Widerstandsmessungen erhaltenen Werte für die genaueren und wählte, da die meisten der Hauptuntersuchungen zwischen dem 28./11. 08 und 9./3. 09 lagen, $\log z/R = 8{,}45192$, was einem $z/R = 0{,}02831$ entspricht.

Bei den 1912 ausgeführten Messungen wurden die gleichen Widerstandspulen benutzt, jedoch von z nur ein Teil, etwa die Hälfte. Die Resultate aus der Messung der Widerstände gibt Tabelle 3.

Tabelle 3.

Datum	21./3. 1912	5./6. 1908	31./8. 1908
R	21480,9	21519,5	21501,4
x	326,075	326,48	326,37
x/R	0,015179	0,015171	0,015179

Bei Ermittelung von z/R aus direktem Vergleich ergab sich Tabelle 4.

Tabelle 4.

Datum 1912 . . .	12./7.	13./7.
z/R	0,015153 (3 Millivolt)	0,015172 (10 Millivolt)
	0,015169 (9 „)	0,015171 (9 „)
	0,015170 (16 „)	0,015172 (16 „)

In den Klammern ist die Größe der bei der Ermittelung von z/R kompensierten e. m. K. angegeben. Die Differenzen zwischen den Ergebnissen nach beiden Methoden betragen also etwa 1 auf 1500.

Für die Auswertung der Hauptuntersuchungen wurde demgemäß gesetzt

$$z/R = 0{,}015175;$$

rechnet man einen hier vorhandenen Fehler zu 1 von 1000, so dürfte derselbe jedenfalls nicht zu klein angenommen sein.

f) Summe der bei der Kompensation möglicherweise auftretenden Fehler.

Nach p. 11 (Gleichung 3″) ist

$$T = N\frac{a_2\, x/R}{a}$$

also

$$\log T = \log N + \log a_2 + \log(z/R) - \log a$$

$$dT = T(dN/N + da_2/a_2 + \frac{d(x/R)}{(x/R)} - da/a)$$

$$= T(5/10000 + 4/1000 + 1/1000 - 1/10000).$$

Für da_2/a_2 ist nicht die Genauigkeit der Widerstände, sondern die der Galvanometerempfindlichkeit entsprechende Genauig-

keit eingesetzt, da diese die geringere ist. Rechnet man nun noch das vorkommende negative Zeichen als positiv, so wird der größte mögliche Fehler etwa 5 von 1000. Der wahrscheinliche Fehler ist natürlich kleiner.

3. Herstellung der Temperaturdifferenzen zwischen den beiden Lötstellen.

Bei Herstellung der Temperaturdifferenzen läßt man am besten eine Lötstelle auf konstanter Temperatur. Bei meiner Anordnung befand sich die sogenannte kalte Lötstelle, wo der Kontakt, wie oben erwähnt, teils durch Quecksilber, teils durch Zinnlot hergestellt war, immer in schmelzendem Eis (vgl. Fig. 3). Über dem Quecksilber befand sich in den U-förmigen Röhren destilliertes Wasser; die Reagenzgläser mit den gelöteten Drahtenden enthielten Paraffinöl.

Zur Heizung wurde ein von Heraeus bezogener elektrischer Ofen benutzt, dessen Heizrohr eine Höhe von 30 cm und einen inneren Durchmesser von 4 cm hatte. Der Heizstrom (110 Volt, bis zu 20 Amp.) wurde mit einem Rheostaten reguliert. In den senkrecht gestellten Ofen wurden die Thermoelemente von oben her 15—18 cm tief eingehängt. Sie steckten in Tonröhrchen von 20—40 cm Länge; aus diesen Röhren ragten innerhalb des Ofens die Drähte mit der Lötstelle etwa 2,5 cm hervor. Den Querschnitt der eingehängten Drähte und Röhren zeigt Figur 3a (der Rohrquerschnitt ist schraffiert, der Draht- bzw. Streifenquerschnitt ist ausgefüllt; die Streifen sind an den Röhren emporgeführt, da sie ihres großen Querschnittes wegen in den Röhren keinen Platz fanden). Die Röhren sollen dem Draht, der sonst frei in den Ofen hineinragen würde, Halt geben. Außerdem werden durch sie starke Differenzen in der Wärmeabstufung vermieden, besonders an den Stellen, wo der Draht sonst direkt aus dem Innern des Ofens ins Freie übertreten würde. Starke Temperaturgefälle sind möglichst zu vermeiden, da an der Stelle eines solchen etwaige Inhomogenitäten des Drahtes fehlerhafte e. m. K. verursachen.[1]) Der Ofen wurde unten durch eine Glimmer- bzw. Tonplatte, oben durch Stücke von Asbestpappdeckel verschlossen.

Die tiefen Temperaturen wurden mittels flüssiger Luft

1) W. P. White, l. c.; ferner: Phys. Rev. **23.** p. 449. 1906. — Ed. H. Hall, Campell, Serviss, Phys. Rev. **22.** p. 246. 1906.

hergestellt. Man goß zunächst eine gewisse Menge flüssiger Luft in ein innen versilbertes Dewarsches Gefäß von 33 cm Höhe und 15 cm innerem Durchmesser; das bei der Verdunstung entstehende, schwere kalte Gas trieb die vorhandene warme Luft aus dem Gefäß heraus, wobei sich im Innern eine von unten nach oben langsam steigende Temperatur ausbilden mußte. Dementsprechend erhielt die Lötstelle des Thermoelements ihre tiefste Temperatur dann, wenn sie noch in die flüssige Luft eintauchte. Eine ca. 30° höhere Temperatur fand sich direkt oberhalb des Flüssigkeitsspiegels. Bei weiterem Herausheben erwärmte sich die Lötstelle immer mehr.

Immerhin können bei dieser Methode Fehler durch Wärmeleitung auftreten, und deshalb sind beim Aufzeichnen der neueren Resultate (1912) nur noch die e. m. K. in flüssiger Luft und diejenigen, die in fester Kohlensäure ermittelt wurden, verwendet worden.

4. Temperaturmessung.

Mit den oben geschilderten Einrichtungen würde es sehr viel Zeit und Mühe kosten, wollte man vor jeder Ablesung die Temperatur vollkommen konstant werden lassen. Man mußte also versuchen, die notwendigen Temperaturmeßeinrichtungen so zu treffen, daß die Ablesungen bei langsamem Sinken oder Steigen der Temperatur gemacht werden konnten. Dazu waren Glasthermometer auch in niederen Lagen ihrer Trägheit wegen nicht zu verwenden.

Unbrauchbar waren ferner Widerstandsthermometer, trotz ihrer verhältnismäßig großen Genauigkeit. Einerseits muß die Länge des empfindlichen Widerstandsdrahtes gegenüber dem einen Lötpunkt des Thermoelementes in einer nicht ganz gleichmäßig warmen Umgebung zu Fehlern führen, andererseits ist hier, wenn keine besondere Meßvorrichtung mit Skala vorhanden ist, die Widerstandsmessung mit der Wheatstoneschen Brücke zu umständlich, insbesondere wenn es sich um sehr viele Einzelmessungen handelt.

Wegen der vielen nacheinander zu untersuchenden Elemente ist auch das Gasthermometer unpraktisch, mag es sich auch zur Untersuchung eines einzelnen Thermoelementes ganz gut verwenden lassen.

So schien für die vorliegenden Untersuchungen die thermoelektrische Temperaturmessung mit Skaleninstrument am ge-

eignetsten. Im Physikalischen Institut der Kgl. Technischen Hochschule war ein zweckentsprechendes Voltmeter von Siemens & Halske vorhanden. Es trug eine Skala von 180 Teilen zu je 0,1 M.-V. Dazu gehörte ein Platin-Platinrhodiumelement, dessen Eichung und Gebrauch für das Intervall $+300^0$ bis $+1000^0$ unten beschrieben ist. Der Gesamtwiderstand des Galvanometers betrug 415 Ohm, der Zeiger hat Fadenaufhängung.

Die Temperaturmessungen von -200^0 bis $+300^0$ wurden mit demselben Voltmeter, jedoch in Verbindung mit einem Konstantan-Eisenelement ausgeführt. Hier trafen auf einen Skalenteil, d. h. auf 0,1 M.-V., etwa 2^0 C, während es bei dem Platin-Platinrhodiumelement entsprechend der geringeren e. m. K etwa 10^0 waren. Die Anordnung der Elemente, die somit abwechslungsweise verwendet werden mußten, ist in Fig. 3 zu sehen.

Eichung des Konstantan–Eisenelementes 1908/09.

Das Konstantan-Eisenelement wurde durch Aneinanderschmelzen in der Flamme hergestellt und mußte zunächst geeicht werden. Nachdem verschiedene Versuche der Eichung durch direkten Vergleich mit Quecksilberthermometern in erhitzter Luft oder im Paraffinölbad sich als ungenügend erwiesen hatten, wurde mit gutem Erfolge eine Eichung mittels Fixpunkten durchgeführt. Benutzt wurden über 0^0 die Siedepunkte von Wasser, Anilin, Naphthalin, Benzophenon. Als Behälter für die siedende Flüssigkeit diente ein Destillierkolben, in den das Thermoelement, die Lötstelle über dem Flüssigkeitsspiegel, eingebracht wurde.

Ergebnisse: vgl. Tabelle 5. Die Siedepunkte sind angenommen nach den Tabellen von Landolt-Börnstein.[1])

Für die Eichung des Konstantan-Eisenelementes von 0^0 bis -200^0 stand ein in der Phys.-Techn. Reichsanstalt geeichtes Pentanthermometer zur Verfügung. Außerdem wurde der Sublimationspunkt der Kohlensäure und gelegentlich ein geeichtes Widerstandsthermometer beigezogen.

Für den Sublimationspunkt der festen Kohlensäure ergab sich Tabelle 6.

Ein weiterer Punkt der Eichkurve wurde mit dem Pentan-

1) Tabelle 88, p. 197. 3. Aufl. 1905.

thermometer ermittelt. Dasselbe steckte, soweit sich sein Flüssigkeitsfaden erstreckte, ganz in flüssiger Luft. Neben dem Thermometergefäß war die Lötstelle des Konstantan-Eisenelementes; bei dieser Untersuchung mußte der Ablesung wegen ein durchsichtiger Dewarscher Zylinder verwendet werden. Tabelle 7 gibt die Grundlage für die Berechnung dieses Punktes.

Tabelle 5.

Datum	Angabe des Galvanometers Skalenteile	Temperatur des Siedepunkts bei herrschendem Luftdruck C°	Auf 0° C reduzierter Barometerstand	
1908. 7./9.	49,15	99,2		
16./10.	49,3	99,4		
20./10.	49,3	99,45		
26./10.	49,25	99,45		Wasser
26./11.	49,3	99,5		
1909. 6./3.	49,1	99,0		
unbestimmt	49,25	99,45		
1908. 8./9.	93	183,2	742,5	Anilin
1908. 9./9.	110,8	216,7	737,4	
9./9.	110,85	216,7	737,6	Naphthalin
1909. 6./3.	110,55	216,5	734,1	
1908. 16./9.	156,95	305	743	
2./10.	156,95	305	—	Benzophenon
26./11.	157	305,15	746,5	
unbestimmt	157,2	305,25	748,2	

Tabelle 6.

Datum	Angabe des Voltmeters Skalenteile	Verdampfungspunkt C°	Barometer bei 0° C	Pentantherm. (korr.) C°	Platinwiderstandsthermometer C°	Feste Kohlensäure
1908 10./9.	−35,3 bis −35,5	−78,56	740	−78,5	−78,2	mit Schwefeläther
1909 3./2.	−35,35 bis −35,4	−78,6	732	−79,5 bis −79	−78,4 u. −78,3	mit
	−35,4 bis −35,45			−78,5 bis −78		ohne

Tabelle 7.

Datum	Angabe des Voltmeters Skalenteile	Pentan-thermometer C°	Platinwiderstands-thermometer
1908	−72,0	−189,5	—
Septemb.	−71,75	−188,6	—
	−71,4	−187	—
	−71,15	−186	—
1909	−70,95	−184	—
3./2.	−71,98	−190,3	−190,5

Aus den Werten der Tabellen 5, 6 und 7 ergaben sich für die festen Punkte der Eichkurve des Konstantan-Eisenelementes folgende Koordinaten:

Tabelle 8.

1	2	3	4	5	6	7	8	9	Punkt
− 71,45	—	−35,4	0	—	49,24	93	110,8	157	Skalenteile des Voltmeters
−187	—	−78,6	0	—	99,35	183,2	216,7	305,1	Zugehörige Temperatur C°

Zwischen 6 Punkten (Punkt 7 war ausgenommen und diente als Kontrollpunkt; Punkt 2 und 5 vgl. unten) wurde zunächst interpoliert nach der Newtonschen Methode. Kontrollmessungen bei 140 und 183° ergaben keine wesentliche Abweichung zwischen Beobachtung und Rechnung. Zwischen 0 und 100° ergab sich eine größte Abweichung von ca. 0,7 bei 20°; bei − 150° betrug der Fehler einige Grad.

Dieser letzte Fehler wurde festgestellt durch Beobachtungen, die in folgender Weise gemacht waren. Das Pentanthermometer und das Konstantan-Eisenelement wurden zusammengebunden und in ein Reagenzglas mit Toluol gesenkt; darauf ließ man das Reagenzglas sich bis auf − 180° im Dewarschen Gefäß abkühlen; das Toluol erstarrte um die Lötstelle und das Thermometergefäß herum. Darauf wurde die flüssige Luft, die zum Abkühlen gedient hatte, weggegossen und das leere, kalte Gefäß wieder über das Reagenzglas geschoben. Dann fand langsame Erwärmung statt, wobei eine Reihe von Beobachtungen ge-

macht werden konnte. Als Mittel aus zwei solchen Beobachtungsreihen ergab sich der oben (Tab. 8) weggelassene Punkt 2:

$$-62{,}1 \text{ Skalenteile} = -155^{0}.$$

Die Interpolation hatte -150^{0} gegeben.

Ebenso ergab sich der Punkt 5 aus vielen bei Zimmertemperatur gemachten Beobachtungen:

$$9 \text{ Skalenteile} = 18^{0}.$$

Nun wurde die definitive Eichkurve für das Intervall -180^{0} bis 0^{0} durch Interpolation zwischen den Punkten 1, 2, 3, 4, 5, 6 der Tabelle 8 gefunden. Die Newtonsche Methode gab Tabelle 9.

Tabelle 9.

C⁰	Skalenteile	C⁰	Skalenteile
– 190	– 72,3	– 120	– 50,8
– 180	– 69,5	– 100	– 43,6
– 170	– 66,6	– 80	– 36,0
– 160	– 63,6	– 60	– 27,7
– 150	– 60,6	– 40	– 19,0
– 140	– 57,4	– 20	– 9,7

Diese Werte wurden in Form einer Doppelskala auf Millimeterpapier aufgetragen und zwischen ihnen linear interpoliert. Mittels dieser Doppelskala konnten die auf dem Voltmeter abgelesenen Skalenteile leicht in Celsiusgraden ausgedrückt werden.

In gleicher Weise wie oben wurde mit der Newtonschen Methode interpoliert für das Intervall 100 bis 300^{0} zwischen den Punkten 3, 4, 6, 8, 9 der Tabelle 8. Es wurden die Werte von Tabelle 10 ermittelt.

Tabelle 10.

C⁰	Skalenteile	C⁰	Skalenteile
100	49,6	260	133,6
140	70,3	300	154,4
180	91,4	330	169,7
220	112,5		

Im Intervall 0 bis 100^{0} wurde, da sich dies als genügend genau erwies, linear interpoliert zwischen den Werten für 0^{0}, 20^{0} und 100^{0}.

Eichung des Platin-Platinrhodiumelementes. 1908.

Zur Bestimmung der Temperatur von 300° bis 1000° wurde ein von der Phys.-Techn. Reichsanstalt geeichtes Element aus Platin und Platinrhodium (Genauigkeit nach der Eichtabelle 5° bei 1000°) mit dem vorhandenen Platin-Platinrhodiumelement verglichen, derart, daß die Differenz d der nach der Kompensationsmethode gemessenen e. m. K. (e_1) des Eichelementes und der durch das Millivoltmeter bestimmten e. m. K. (e_2) des zu eichenden Elementes ermittelt wurde (dieser Vergleich wurde wie die Hauptuntersuchungen, ausgeführt, vgl. Tab. 17 p. 27, wo einer der im Jahre 1912 gemachten Vergleiche vollständig durchgeführt ist).

Die Differenzen $d = e_1 - e_2$ sind aus folgender Tabelle 11 ersichtlich (1908/09).

Tabelle 11.

24,05	47,36	68,15	90,65	95,45	e_1
0,34	1,32	1,84	2,05	2,13	d

Trägt man diese 5 Wertepaare von e_1 und d in ein Koordinatensystem ein, so kann man durch die erhaltenen 5 Punkte eine Kurve legen (graphisch ausgeführt), die für ein beliebiges e_1 des geeichten Elementes und damit auch für eine beliebige Temperatur t die zugehörige Differenz d und dadurch den Wert e_2 des zu eichenden Elementes gibt. Wir bekommen auf diese Weise folgende Zahlen (Tabelle 12 I).

Tabelle 12.

t° C	e_1	I (1908)		II (1912)	
		d	e_2	d	e_2
300	23,0	0,27	22,7	0,1	22,9
400	32,4	0,77	31,6	0,4	32,0
500	42,1	1,15	40,9	0,7	41,4
600	52,2	1,47	50,7	0,95	51,25
700	62,6	1,73	60,9	1,15	61,45
800	73,3	1,92	71,4	1,3	72,0
900	84,3	2,04	82,3	1,4	82,9
1000	95,7	2,1	93,6	1,5	94,2
1100	107,4	2,16	105,2	1,65	105,75

Die Werte t und e_2 dienen nun wieder, wie das schon bei der Eichung des Konstantan-Eisenelementes ausgeführt ist, als feste Punkte einer Doppelskala, zwischen denen man linear interpoliert.

Eichung des Konstantan-Eisenelementes. 1912.

1912 wurden die beiden Temperaturmeßelemente (dieselben, die 1908/09 benützt waren) einer neuen Prüfung unterzogen. Die Auswertung des Konstantan-Eisenelementes geschah diesmal nicht mit Fixpunkten, sondern mit einem von der Phys.-Techn. Reichsanstalt geeichten Konstantan-Eisenelement, dessen Genauigkeit zu $\pm 1^0$ angegeben war. Die beiden Elemente wurden dreimal miteinander verglichen. Die Maximaldifferenz der drei Messungsreihen ist oberhalb des Nullpunktes etwa 1^0, unterhalb desselben etwa $1{,}5^0$. Der Vergleich ergibt folgende Werte.

Tabelle 13.

C°	Skalenteile	C°	Skalenteile
− 190	− 71,9	− 50	− 24,2
− 180	− 69,1	− 40	− 19,9
− 170	− 66,2	0	0
− 160	− 63,1	50	24,75
− 150	− 60,0	100	50,1
− 140	− 56,8	150	76,1
− 130	− 53,6	200	102,5
− 120	− 50,3	250	128,4
− 100	− 43,4	300	154,2
− 80	− 36,1	350	179,7
− 60	− 28,3		

Vergleicht man diese Werte mit denen aus dem Jahre 1909, so ergeben sich die Differenzen der Tabelle 14.

Tabelle 14.

C°	Differenz C° (1908)—(1912)	C°	Differenz C° (1908)—(1912)
− 180	− 1,5	100	+ 1
− 150	− 2	150	+ 1
− 120	− 1,5	220	+ 1
− 80	+ 0,3	250	0
− 60	+ 1,5	330	0
+ 50	0		

Die Differenzen überschreiten also nirgends 2^0.

Ungünstiger stellt sich der Vergleich bei den Platin-Platinrhodiumelementen (Tab. 12 II und 15).

Tabelle 15.

C°	Differenz C° (1908) — (1912)	C°	Differenz C° (1908) — (1912)
300	2	700	5,5
400	4	800	6
500	5	900	5,5
600	5,5	1000	5

Es ist möglich, daß das eine Element (jedoch nicht das Eichelement), das inzwischen anderweitig gebraucht worden war, sich etwas geändert hat. Für wahrscheinlicher aber halte ich es nach einigen meiner Beobachtungen, daß, namentlich in den hohen Temperaturen von 600° ab, die ionisierte Luft eine Leitung herstellte zwischen der Ofenspannung und dem Stromkreis des Thermoelementes. Ist der Stromkreis nicht ganz sorgfältig gegen die Erde isoliert, so bekommt man bei der Kompensation Fehler. Bei den Messungen 1912 sind diese Fehler durch Kommutation des Thermostromes vermieden bzw. eliminiert. Übrigens sind die am 23./7. 12. und am 7./1. 09. mit einem und demselben Nickel-Nickeleisenelement erhaltenen Resultate nur sehr wenig voneinander verschieden (vgl. p. 36).

II. Die Einzeluntersuchungen.

Dieser Abschnitt enthält Beispiele für den Gang der Untersuchungen. Sodann folgen die aus den Beobachtungen resultierenden Tabellen und die graphische Darstellung des Zusammenhanges der e. m. K. und der Temperatur. Den Schluß bildet eine Diskussion der Resultate.

1. Gang der Einzeluntersuchungen.

Ursprünglich wurden die vier Tonröhren (zwei mit dem zu untersuchenden, zwei mit dem Meßthermoelement) unmittelbar in den Ofen eingesetzt. Es ergaben sich mancherlei Un-

regelmäßigkeiten, hauptsächlich starke Differenzen zwischen den Messungen bei steigender und fallender Temperatur. Da sie von ungleich rascher Erwärmung der beiden Lötstellen im Ofen herrühren konnten, wurde bei den Versuchen seit Anfang Januar 1909 der Kopf einer weißen Tonpfeife über die Lötstellen gestülpt (Fig. 3) und die Anschlußstelle an die Röhren mit Asbestschnur umwickelt. Auf diese Weise mußte die Wärmeaufnahme langsamer und gleichmäßiger vor sich gehen. Jedoch konnten die Differenzen nicht zum Verschwinden

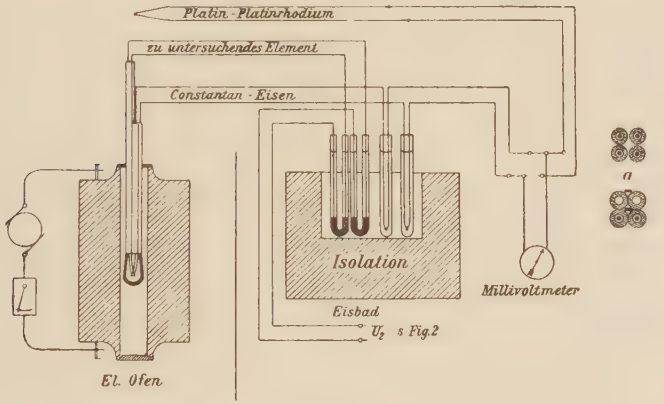

Fig. 3.

gebracht werden. In den Tabellen der Beobachtungen vom Jahre 1912 sind sie deshalb angegeben.

Der Gang der Einzeluntersuchungen ist im folgenden ausführlich dargestellt: 1. Für den Vergleich der beiden Platin-Platinrhodiumelemente (vgl. p. 22); 2. für die Untersuchung des Kobalt-Nickelelements zwischen 300° und 1000°.

Die Gesamtanordnung ist ersichtlich aus den Figg. 2 und 3. Um eine Ablesung zu machen, mußte man erstens den in dem zu untersuchenden Element auftretenden Strom durch Regulieren der Widerstände a_2 und b_2 kompensieren. Es genügt aber a_2 anzugeben, da ja $a_2 + b_2$ konstant ist. Zweitens mußte, wenn die Kompensation erreicht war, das Millivoltmeter des Meßthermoelements abgelesen werden. Diese Ablesungen sind im folgenden (Tabelle 17 u. 18) mit e_2' (Werte bei steigender

Temperatur) und e_2'' (sinkende Temperatur) bezeichnet. Da aber bei der Kompensation der Strom kommutiert wird, ergeben sich für e_2' und e_2'' noch die Unterabteilungen I und II (vgl. Tabelle 17 u. 18). a_2 und die verschiedenen e_2 sind also die direkten Beobachtungsresultate. a_2 wurde auf runde Zahlen eingestellt. Da sich mit der Temperatur die e. m. K. langsam änderte, mußte in einem bestimmten Augenblick Kompensation eintreten; in diesem Moment wurde das zu a_2 gehörige e_2 abgelesen.

Aus den Ablesungen e_2' I und II und e_2'' I und II wurde e_2 gemittelt und dazu aus den oben erwähnten Temperaturskalen (p. 21 u. 22ff.) die entsprechende Temperatur entnommen.

Aus a_2 ergab sich die thermoelektromotorische Kraft T (in den folgenden Tabellen mit e_1 bezeichnet) nach p. 11:

$$T = e_1 = \frac{N_t z}{a R} \cdot a_2 .$$

In dem ersten Beispiel für Platin-Platinrhodium (Tabelle 17) ergaben sich für t und a (beobachtet, t = Zimmertemperatur), N_t (berechnet nach p. 13) und z/R (konstant) die Werte von Tabelle 16.

Tabelle 16.

Zeit	t^0 C	a	N_t	z/R
11./7. 1912				
3^h	24	9097,2	1,01912	
4^h30	24,5	9095,9	1,01910	0,015175
7^h20	25	9095,0	1,01908	

Setzen wir für die ganze Messungsreihe am Nachmittag des 11. Juli den Wert $a = 9096$ und $N = 1{,}019$, so ergibt sich

$$e_1 = a_2 \cdot \frac{1{,}019 \cdot 0{,}015175}{9096} = a_2 \cdot 0{,}0017001 \text{ M.-V.},$$

wobei der begangene Fehler kleiner als $^1/_{10000}$ ist.

Die Multiplikation von a_2 mit $\frac{N_t z}{a R}$ ist bei den Messungen 1908—1909 mit dem Rechenstab ausgeführt, womit die vierte Ziffer ungenau wird. 1912 wurde eine Rechenmaschine benutzt.

Tabelle 17.

1912. Vergleich der beiden Platin-Platinrhodiumelemente.
(Vgl. p. 22 u. 24.)

Beobachtet 11./7. 1912. $e_1 = 0{,}0017001 \cdot a_2$ M.-V

e_1	Mittelwert a_2	a_2	e_2' I	e_2' II	e_2'' I	e_2'' II	Mittelwert e_2'	Mittelwert e_2''	$e_2' - e_2'' = d$	e_2	Diff. $e_1 - e_2$
		6250	104,8			104,7					
		6200	103,9			103,9					
104,12	6125	6150	103,0			102,95	102,48	102,53	−0,05	102,5	**1,6**
		6100		102,0	—				$= 1/2^0$C		
		6050		101,1	101,1						
		6000		100,1	100,3						
		4950		82,8	—						
		4900		82,0	82,0						
82,02	4825	4850		81,05	81,1		80,68	80,63	+0,05	80,65	**1,4**
		4800	80,2			80,1			$= 1/2^0$C		
		4750	79,3			79,3					
		4700	78,7			78,5					
		3850	64,1			—					
		3800	63,5			63,2					
63,32	3725	3750	62,7			62,6	62,2	62,1	0,1	62,15	**1,2**
		3700		61,9	—				$= 1^0$ C		
		3650		61,0	61,0						
		3600		60,0	60,0						
		2850		47,6	—						
		2800		46,9	46,9						
46,32	2725	2750		46,0	46,0		45,53	45,53		45,5	**0,8**
		2700	45,0			45,0					
		2650	44,3			44,3					
		2600	43,4			—					
		1600		27,0	—						
		1550		26,1	—						
25,07	1475	1500		25,3	—		24,95	24,88	0,07	24,9	**0,2**
		1450	24,6*			24,5			$= 1^0$ C		
		1400	23,8			23,7					
		1350	22,9			22,9					

* Berechnet.

Die Einheit von e_2 ist angegeben in Skalenteilen des Millivoltmeters, also in $1/10$ Millivolt. Da hier die Differenz $e_1 — e_2$ zu bilden war, ist e_1 ausnahmsweise nicht in Millivolt, sondern ebenfalls in $1/10$ Millivolt angegeben.

Tabelle 18.

1912. Kobalt-Nickel 300° bis 1000°.

Beobachtet 18./7. 12. $e_1 = 0{,}0016995 \cdot a_2$ M.V.

e_1	Mittelwert a_2	a_2	e_2' I	e_2' II	e''_2 I	e''_2 II	Mittelwert e'_2	Mittelwert e''_2	$e'_2 - e''_2 = d$	Mittelwert e_2	t °C
		1210	20,0			—					
		1270	20,6			20,7					
2,311	1360	1330	21,1			21,1	21,4	21,5	−0,1	21,45	284
		1390		21,8	21,8				=1 °C		
		1450		22,1	22,4						
		1510		22,8	—						
		3400		36,0	37,0						
		3500		36,8	37,9						
6,203	3650	3600		37,2	—		37,72	38,82	−1,1	38,3	467
		3700	38,0			39,1			=11 °C		
		3800	38,8			40,0					
		3900	39,5			—					
		5130	—			—					
		5230	51,8			53,0					
9,143	5380	5330	52,9			54 2	53,5	54,85	−1,35	54,2	629
		5430		54,0	55,3				=13 °C		
		5530		55,3	56,9						
		5630		56,9	—						
		6000		63,6	65,1						
		6100		66,7	68,3						
10,52	6190	6200 bzw. ab					73,05	73,9	−0,9	73,5	813 Neutraler Punkt
		6180							=9 °C		
		6100		79,5	79,4						
		6000		82,5	82,8						
		5750		87,6	87,8						
9,517	5600	5650		89,1	—		89,87	89,94	−0,07	89,9	962
		5550	90,8			90,8			=1 °C		
		5450	92,0			92,0					

Tabellen dieser Art mußten für jedes untersuchte Metallpaar aufgestellt werden, und zwar je 3, für die Temperaturgebiete −200° bis 0°, 0° bis 300°, 300° bis 1000°. Damit bekam man die gesuchten Werte e_1 und t.

2. Resultate der Einzeluntersuchungen.

Es folgen nun die Tabellen, welche die Zahlwerte aus den Messungen enthalten. Indem man je zwei zusammengehörige Werte von Temperatur und e. m. K. in ein Koordinatensystem einträgt, bekommt man die graphische Darstellung des Verlaufs der e. m. K. mit der Temperatur.

Fig. 4 gibt die Untersuchungen von 1908/09. In dieser Figur kommen zunächst nur die voll ausgezogenen Kurven

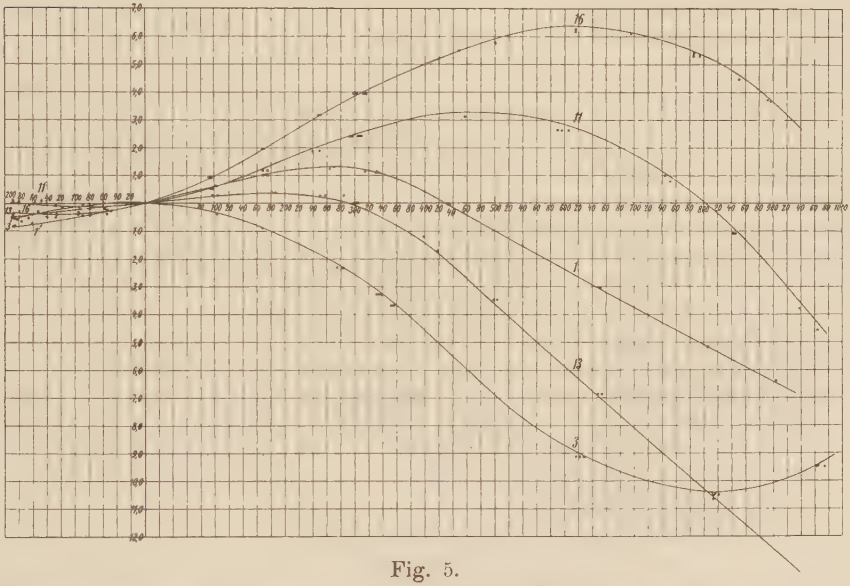

Fig. 5.
1. Nickel–Neusilber. 3. Nickel–Kobalt. 11. Kobalt–Nickelin. 13. Nickel–Nickelin. 16. Kobalt–Neusilber.

in Betracht. Sie entsprechen den in den Tabellen jeweils zuerst angeführten Werten.

Fig. 5 zeigt die Messungsergebnisse vom Jahr 1912. Die Tabellen dieser neueren Beobachtungen enthalten nur je eine Messungsreihe, während die graphische Darstellung sämtliche beobachteten Werte (als Punkte eingezeichnet) zeigt.

Zu den folgenden Tabellen ist noch zu bemerken: Spalte 1 gibt das Datum der Untersuchung, e_1 die e. m. K. in M.-V. und t die Temperatur in Celsiusgrad. d_e und d_t geben die Differenzen,

Thermoelektromotorische Kräfte verschiedener Metallpaare zwischen -200^{0} u. $+1000^{0}$ C.

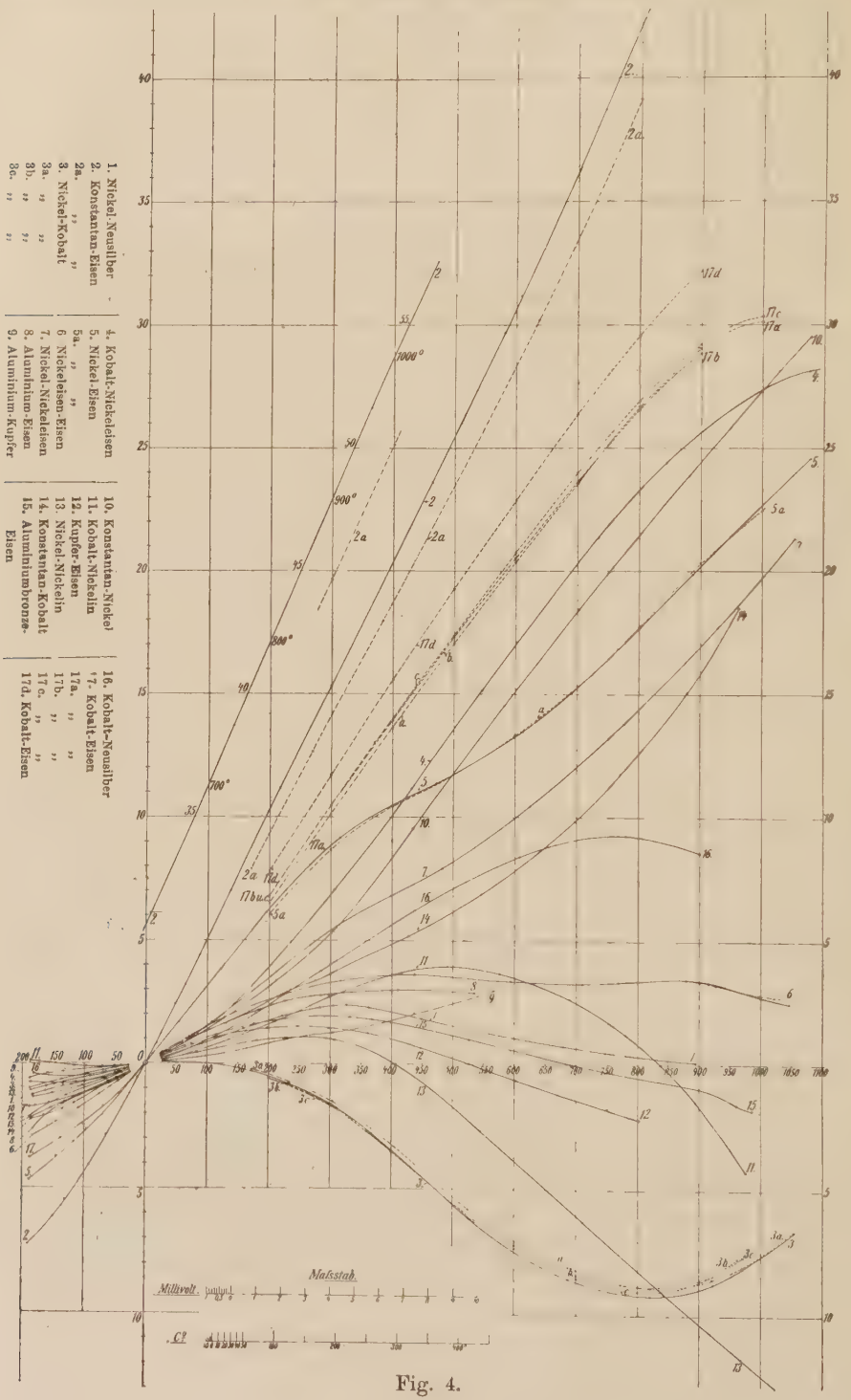

Fig. 4.

die sich für die e. m. K. bzw. die Temperatur fanden, je nachdem die Messungen bei steigender oder sinkender Temperatur gemacht wurden. Diese Differenzen sind meist Mittelwerte aus Untersuchungen an verschiedenen Tagen. d_e und d_t sind mit Plus bezeichnet, wenn die Werte bei steigender Temperatur die größeren waren.

Die Bezeichnung der Elemente ist so gewählt, daß der Strom bei Zimmertemperatur der einen und 0° der anderen Lötstelle immer in der wärmeren Lötstelle vom erstgenannten zum zweitgenannten Metall geht. Ausnahme nur Nickel-Kobalt 1912.

Die Numerierung ist willkürlich, doch sind die entsprechenden Elemente in den Tafeln und graphischen Darstellungen immer mit den gleichen Nummern bezeichnet, z. B. ist Nummer 3 immer Nickel-Kobalt.

1. Nickel-Neusilber.

Die Werte vom 19./2. sind nach dem durch die Untersuchungen vom 18./2. bedingten Ausglühen des Elements erhalten, die am 29./1. vorher; nach den Beobachtungen vom 22./1. war das Element neu gelötet worden; es wurde in den späteren Beobachtungen nur noch bis auf 890° erhitzt.

Dat.	e_1	t	Dat.	e_1	t	Dat.	e_1	t
1909	− 1,279	− 185,4	18./2.	2,274	285	21./1.	1,753	453
24./2.	− 1,117	− 163,4		2,373	327		0,575	680
	− 0,893	− 120,8		2,289	363		0,060	833
	− 0,746	− 98,5		1,846	450		± 0	870
	− 0,405	− 48,8		0,716	679		−0,103	964
	± 0	0		0,467	748		± 0	1019
				0,187	849		0,060	1029
19./2.	+ 0,144	+ 18		0,093	895	22./1.	0,060	852
	+ 0,779	90,7	29./1.	0,634	78,2		0	881
	1,402	159		1,329	156,7		−0,120	970
	1,916	222		1,873	221,9			
	2,336	305		2,264	293,6			

1a. Nickel-Neusilber (1912).

Dat.	e_1	t	d_t	d_e	Dat.	e_1	t	d_t	d_e
20./5.	−0,813	−188			11./4.	1,105	331	+12	+0,087
	−0,807	−185				−0,034	435	+ 9	−0,122
	−0,726	−161				−1,530	540	+ 5	−0,067
	−0,449	− 88				−3,093	651	+ 4	−0 054
	−0,419	− 78				−5,201	806	+ 3	−0,040
	−0,262	− 48				−6,425	904	+ 6	−0,081
20./4.	0,106	18	—	—					
	0,620	101	±0	—					
	1,010	169	+2	−0,014					
	1,308	271	—	−0,017					
	1,138	332	±0	—					

Bei dieser Kurve stimmen die an verschiedenen Tagen gemachten Beobachtungen am besten überein, ausgenommen einige Beobachtungen am 2./5. im Intervall 0° bis 300°. Die Unterschiede zwischen den Messungen 1909 und 1912 sind, da wir es ja mit ganz anderen Materialien zu tun haben, bedeutend. Das Neusilber 1912, das die Fabrik als „Extraprima" bezeichnet, ist offenbar etwas anders zusammengesetzt als das gewöhnliche Neusilber. Die Koordinaten des neutralen Punktes verschieben sich daher von 2,373 M.-V. bei 327° im Jahr 1909 auf 1,308 M.-V. bei 271° im Jahr 1912. Der Umkehrpunkt der e. m. K., der 1909 bei 870° war bzw. gar nicht mehr erreicht wurde, liegt 1912 bei 428°. Trotzdem ist die konchoidenartige Form der Kurve 1 in beiden Fällen zu beobachten.

2. Konstantan-Eisen.

Dat.	e_1	t	Dat.	e_1	t	Dat.	e_1	t
1908	−7,275	−190	8./12.	0,846	17,6	10./12.	15,21	296
24./9.	−5,740	−136	u. 9./12.	2,434	48		23,59	464
	−5,495	−129		2,495	50		29,68	580
	−4,070	− 91		3,196	64		31,19	607
	−2,873	− 64		4,412	88		38,72	741
	−1,797	− 38		6,99	138		51,63	963
	−1,224	− 26		11,16	218		57,55	1070
	−0,589	− 13		15,41	299			

3. Nickel-Kobalt.

Dat.	e_1	t	Dat.	e_1	t	Dat.	e_1	t
1908	−0,981	−188	30. u.	0,034	17	1909	−1,667	305
26./9.	−0,652	−137	31./12.	0,063	50	4. u.	−2,816	368
	−0,408	− 94		0	99	5./1.	−6,188	526
	−0,278	− 69		−0,303	172		−8,565	687
	−0,181	− 48		−0,820	235		−9,218	822
	−0,088	− 27		−1,670	302		−8,775	922
							−8,083	970
							−6,653	1056

Bei anderen Messungen zwischen 0° und 150° verschob sich der Nullpunkt zwischen den Grenzen 89° und 105° (am 15., 17., 18./12.).

Die Kobaltblechstreifen, die 1908 hier und in allen übrigen Elementen verwendet worden sind, waren ca. 0,5 mm dick und 2 mm breit.

3a. Nickel-Kobalt (1912).

Auch die hier verwendeten Materialien zeigen gegenüber denen von 1908/09 starke Änderungen. Der erste neutrale Punkt rückt von +0,063 bei +50° nach +0,028 M.-V. bei −26°; der zweite von −9,218 bei 822° auf −10,52 M.-V. bei 813°. Das kleine Gebiet positiver e. m. K., das 1908/09 zwischen 0° und +100° lag, liegt jetzt zwischen 0° und ca. −60°.

Dat.	e_1	t	d_t	d_e	Dat.	e_1	t	d_t	d_e
19./5.	−0,501	−190			18./4.	− 0,892	168	+ 1	−0,010
	−0,486	−187				− 1,699	240	+ 1	−0,016
	−0,288	−152				− 2,310	282	+ 2	−0,036
	−0,144	−117				− 3,270	335	—	—
	−0,055	− 88			18./7.	− 2,311	284	− 2	+0,036
	−0,046	− 78				− 6,203	467	−14	+0,319
	0,0	− 59				− 9,143	629	−18	+0,234
	+0,028	− 26				−10,52	813	−10	+0,106
18./4.	−0,034	19	—	—		− 9,520	962	+ 3	+0,043
	−0,399	103	+1	−0,006					

4. Kobalt-Nickeleisen.

Dat.	e_1	t	Dat.	e_1	t	Dat.	e_1	t
1908	−0,775	−186	30./12.	±0	±0	1909	7,037	308
26./9.	−0,809	−135		+0,179	14	5./11.	11,15	432
	−0,773	−113		+0,267	20		15,16	546
	−0,718	− 96		0,970	67		21,36	734
	−0,590	− 69		2,486	144		24,39	844
	−0,438	− 47		4,915	235		27,42	1004
	−0,264	− 27		7,015	303		28,15	1077

Andere Untersuchungen am 19. und 21./12. geben zwischen 100° und 300° um ca. 6° kleinere Resultate (für gleiche e. m. K.), als am 30./12.

Der Nickeleisendraht hatte nach Angabe der Fabrik etwa 25 Proz. Nickel.

5. Nickel-Eisen.

Dat.	e_1	t	Dat.	e_1	t	Dat.	e_1	t
1908	−4,710	−190	21./12.	1,679	54	1909	16,81	766
26./9.	−3,757	−145	und	3,826	122	7./1.	19,85	888
	−3,160	−116	22./12.	6,120	195		24,54	1078
	−2,662	− 95		9,160	314			
	−2,011	− 70				4./2.	−4,74	−188
	−1,157	− 39	1909	9,140	314		−4,615	−179
	±0	± 0	7./1.	11,36	471		−3,989	−149
				13,48	612		−2,658	− 92
							−1,880	− 63

Man vergleiche hier Größe und Form der Kurve mit der Figur von Harrison l. c.

6. Nickeleisen-Eisen.

Vgl. hier Barett l. c.

Nickeleisen-Eisen wurde untersucht

von −200° bis 0° am 24./9. 08.
von 0° bis 300° am 23., 29./12. 08 und 9./1. 09.
von 300° bis 1000° am 8./12. 13./1. 09.

Die Aufzeichnung zeigt, daß die Kurve zwischen 400° und 1000° ziemlich parallel mit der Temperaturachse verläuft.

Dat.	e_1	t	Dat.	e_1	t	Dat.	e_1	t
1908	−2,914	−184		3, 73	317		1,881	121
24./9.	−2,355	−146					2,700	194
	−1,792	−108	1909	3,425	314		3,43	293
	−1,270	− 75	8./1.	3,600	438			
	−0,965	− 58		3,395	594	1909	3,274	319
	−0,733	− 44		3,272	711	12./1.	3,44	421
	−0,634	− 38		3,320	769		3,214	593
	±0	± 0		3,425	879		3,120	692
				3,183	942		3,214	778
1909	1,09	71		2,478	1047		3,334	866
9./1.	1,88	133					3,214	928
	2,698	214	1908	0,202	13		2,727	1022
			29./12.	1,092	66			

Großen Temperaturdifferenzen entsprechen also hier nur kleine Unterschiede der e. m. K. Wenn man die drei neutralen Punkte am 8./1. und 12./1. vergleicht, so ergibt sich für den 12./1. eine Verschiebung gegenüber dem 8./1. um:

+ 0,16 M.-V. und 17° + 0,15 M.-V. und 19° + 0,09 M.-V. und 13°.

Die am 8./1. und 12./1. angegebenen Zahlen gelten nur für das Erhitzen. Beim Abkühlen traten für gleiche e. m. K. Differenzen in der Temperatur auf, die am 12./1. in den hohen Lagen (Umwandlungsprodukt des Eisens) etwa 50° ausmachten, aber auch bei 300° am 23. und 29.1/. noch etwa 20° betrugen.

In den folgenden Untersuchungen (von Nr. 8 ab) vom Jahre 1908/09 wurde die Temperatur beim Messen zuerst von 1000° erniedrigt und dann von 300 bis 1000° gesteigert. Dann erst wurden die Beobachtungen von 0 bis 300° gemacht. Die Resultate an der Anschlußstelle der beiden Meßelemente bei 300° wurden dadurch gleichmäßiger.

7. Nickel-Nickeleisen.

Dat	e_1	t	Dat.	e_1	t	Dat.	e_1	t
1909	−1,757	−189	1908	0,280	18		10,425	625
26./2.	−1,71	−179	24./12.	1,700	107		13,78	775
	−1,617	−157		3,704	212		17,72	928
	−1,073	− 87		5,648	315		21,36	1050
	−0,590	− 43						
	±0	± 0	1909	5,648	311	1908	−1,742	−187
			7./1.	7,923	482	26./9.	−1,526	−148

Die Differenzen zwischen den Untersuchungen am 26./9. 08 und am 26./2. 09 betragen bei — 148° 2,5° bzw. 0,019 M.-V.

Eine Kontrollmessung mit demselben Element ergab im Jahr 1912 am 23./7.:

12,56 M.-V. bei 721°
17,66 M.-V. „ 927°

Berechnet man aus obenstehender Tabelle die Werte für 721° und 927°, so erhält man:

12,57 M.-V. bei 721°
17,69 M.-V. „ 927°

Die Differenzen betragen also 0,01 bzw. 0,03 M.-V.

8. Aluminium-Eisen.

Aluminium-Eisen und Aluminium-Kupfer wurden unter Null zweimal untersucht, weil sich das erstemal, wo die Verbindung an der kalten Lötstelle durch Quecksilber hergestellt war, das Aluminium amalgamiert und oxydiert hatte. Die e. m. K. war gegen den Schluß der Messungen kleiner geworden für gleiche Temperaturen [vgl. 1 und 2 in der Tabelle]. 2. wurde etwa $2^1/_2$ Stunden später beobachtet als 1.

Sonst ist zwischen den Werten am 26./2. 09 und am 28./9. 08 bei — 78° z. B. eine Differenz von 0,9° bzw. 0,013 M.-V.

Dat.	e_1	t	Dat.	e_1	t	Dat.	e_1	t
1909	−1,648	−135,4		2,151	184	1908	−2,658	−184
26./2.	−0,995	− 78		2,514	236	28./9.	−1,616	−131
	−0,560	− 45		2,764	285		−1,204	− 94[1])
	±0	±0					−1,069	− 94[2])
14./1.	0,495	34	14./1.	2,802	294		−0,919	− 74
	1,091	82		2,975	410		−0,693	− 56
	1,637	130		2,847	535		−0,622	− 55

9. Aluminium-Kupfer.

Vgl. Bemerkungen zu Nr. 8. Ferner Pécheux[1]).

Bildet man aus den obigen Werten den Wert für de_1/dt, so bekommt man

3,51 Mikrovolt für 10° 7,09 Mikrovolt für 503°.

1) H. Pécheux, Compt. rend. **148.** p. 627. 1909.

Beide Werte liegen innerhalb der nach Pécheux berechneten Werte.

Dat.	e_1	t	Dat.	e_1	t	Dat.	e_1	t
1909	−0,607	−189		0,605	164	1908	−0,585	−184
25./2.	−0,389	−160		0,968	244	28./9.	−0,318	−135
	−0,327	−134		1.270	303		−0,234	− 94,5[1])
	−0,187	− 73	19./1.	1,270	303		−0,215	− 94 [2])
	±0	±0		2,049	438		−0,179	− 73
15./1.	0,068	19		2,964	567		−0,139	− 56
	0,303	88						

10. Konstantan-Nickel.

Dat.	e_1	t	Dat.	e_1	t	Dat.	e_1	t
1909	−1,305	−183	28./1.	0,290	20		14,51	582
24./2.	1,213	−151		1,720	119		18,43	702
	−0,902	−102		3,380	213		23,86	882
	−0,622	− 66		5,280	298		28,10	1031
	−0,342	− 42	22./1. u.	5,287	303		29,45	1080
	±0	± 0	23./1.	9,514	435			

Dieses Element zeigt, wie alle mit Konstanten zusammengesetzten Elemente, verhältnismäßig große e. m. K.

11. Kobalt-Nickelin.

Dat.	e_1	t	Dat.	e_1	t	Dat.	e_1	t
1909	+0,122	−189		−0,094	−40		3,960	491
25./2.	+0,078	−173	26./1.	0,084	18		3,686	576
	±0	−148		0,966	138		2,643	690
	−0,078	−116		1,722	210		+1,208	780
	−0,109	− 97		2,717	298		±0	838
	−0,124	− 70	23./1. u.	2,718	303		−1,511	894
	−0,109	− 50	24.1.	3,686	416		−4,234	975

11a. Kobalt-Nickelin (1912).

Dat.	e_1	t	d_t	d_e	Dat.	e_1	t	d_t	d_e
20./5.	+0,135	−188				1,187	169	+1,5	−0,014
	+0,076	−179				1,882	240	+0,5	−0,005
	±0	−157				2,407	293	±0	±0
	−0,080	−127			6./5.	2,408	309	−26	+0,240
	−0,140	− 93				3,115	458	—	+0,550
	−0,092	− 78				2,612	591	+62	+0,434
	−0,178	− 57				+0,763	752	+9	+0,150
	±0,0	± 0				−1,102	843	+1	−0,023
8./5.	0,534	94	—	—		−3,816	939	+0,5	−0,014

Bei diesem Element zeigten sich die Resultate an verschiedenen Tagen sehr wenig konstant; auch sind, wie man aus vorstehender Tabelle sieht, die Werte bei steigender und sinkender Temperatur sehr verschieden. Ähnliche Verhältnisse bei Kobalt-Neusilber. Péchcux[1]) sagt von solchen aus neusilberartigen Legierungen gebildeten Thermoelementen, sie seien weniger konstant als die mit reinen Nickel-Kupferlegierungen gebildeten Elemente.

Zusammenstellung der neutralen Punkte und der Umkehrpunkte 1909 und 1912.

Neutrale Punkte:

1909: − 0,124 M.-V. − 70°; + 3,96 M.-V. 491°;
1912: ca. − 0,100 M.-V. − 79°; + 3,115 M.-V. 458°.

Umkehrpunkte:

1909: − 148°; ± 0°; + 838°;
1912: − 157°; ± 0°; + 795°.

Diese Differenzen sind selbstverständlich nicht zu beanstanden, da es sich ja im Jahre 1909 und 1912 um ganz andere Materialien handelt.

1) H. Pécheux, Le pyromètre thermoél. Paris, Gautier-Villars.

12. Kupfer-Eisen (Drahtdicke 0,7 mm)

Dat.	e_1	t	Dat.	e_1	t	Dat.	e_1	t
1908	−2,140	−190		0,751	76		0,661	448
28./9.	−1,290	−130		1,322	163		±0	527,5
	−1,000	− 99		1,442	197		−0,661	603
	−0,664	− 64		1,510	247		−1,232	671
	−0,394	− 37		1,442	297		−1,802	750
1909	±0	±0	9./2.	1,442	298		−2,223	826
10. u.	0,208	19		1,262	362			
11./2.								

Man vergleiche zu Form und Werten dieser Kurve Harrison l. c. Er gibt den neutralen Punkt an für 262°, den Inversionspunkt für 536°.

12a. Kupfer-Eisen (Drahtdicke 1,5 mm),

Dat.	e_1	t	Dat.	e_1	t	Dat.	e_1	t
1909	±0	±0		1,500	253		−0,632	589
6./2.	0,223	21		1,447	295		−1,234	679
	0,783	85	4./2.	1,447	294,5		−1,807	752
	1,325	171	u. 5./2.	0,602	455		−2,224	829
	1,447	218		±0	527			

Die beiden neutralen Punkte in Nr. 12 und 12a sind um 6°, die Umkehrpunkte um 0,5° verschieden.[1])

13. Nickel-Nickelin.

Dat.	e_1	t	Dat.	e_1	t	Dat.	e_1	t
1909	−1,089	−186		0,450	83		±0	406
24./1.	−0,917	−161		0,630	115		−2,700	546
	−0,840	−148		0,929	181		−6,285	711
	−0,537	− 90		1,082	253		−9,145	843
	−0,249	− 34		0,974	307		−11,70	966
12./2.	+0,100	+20°	11./2.	1,050	292		−12,90	1024

1) Vgl. zu Kupfer-Eisen: H. Pécheux, Propriétés électriques des aciers, Compt. rend. **149.** p. 1062. 1909.

13a. Nickel-Nickelin. (1912)

Dat.	e_1	t	d_t	d_e	Dat.	e_1	t	d_t	d_e
21./5.	−0,543	−186			29./4.	0,395	182	−1	−0,025
	−0,576	−182				0,280	251	−5	−0,023
	−0,516	−166				− 0,017	300	−1	−0,012
	−0,389	−125							
	−0,305	− 94			24./4.	− 0,017	303	+6	−0,070
	−0,195	− 78				− 1,698	419	+8	−0,180
	−0,229	− 53				− 3,481	499	+7	−0,157
						− 6,876	648	+3	−0,067
	±0	±0				−10,442	811	0	0
						−13,838	973	+5	−0,112
29./4.	0,280	97	+6	−0,012					

Von 1,082 M.-V. bei 253° im Jahre 1909 verschiebt sich der neutrale Punkt auf 0,395 M.-V. bei 182° im Jahre 1912. Der Umkehrpunkt verschiebt sich von ca. 400° auf 300°. Also wiederum die Wirkung der Materialverschiedenheit.

14. Konstantan-Kobalt.

Dat.	e_1	t	Dat.	e_1	t	Dat.	e_1	t
1909	−2,248	−187	13./2.	0,472	32	12./2.	3,665	298
24./2.	−2,095	−166		1,188	86	u. 13./2.	5,165	428
	−1,866	−137		2,188	168		6,878	545
	−1,618	−117		2,970	237		9,859	699
	−1,089	− 80		3,377	276		11,74	773
	−0,591	− 48		3,658	302		15,02	879
							18,48	962

15. Aluminiumbronze-Eisen (5 Proz. Aluminium).

Dat.	e_1	t	Dat.	e_1	t	Dat.	e_1	t
1909	−2,192	−188		1,920	292	—	−1,871	987
26./2.	−1,803	−155	16./2.	1,902	330	1908	−2,254	−189
	−1,534	−132		1,809	368	25./9.	−1,537	−136
	−0,715	− 61		0,998	527,5		−1,118	− 96
16./2.	+0,275	23,5		±0	691,5		−0,905	− 78
	1,185	115		−0,998	900		−0,741	− 64
	1,606	177		−1,621	961		−0,407	− 35

Das Element am 25./9. 08 und am 26./2. 09 war das gleiche, die Differenz beträgt bei — 60° 1,5° bzw. 0,017 M.-V.

15a. Aluminiumbronze-Eisen.
(10 Proz. Aluminium)

Dat.	e_1	t	Dat.	e_1	t	Dat.	e_1	t
1909	−2,239	−187	15./2.	0,260	22,2		1,889	358
26./2.	−2,087	−174		1,187	114		1,779	394
	−1,586	−134		1,670	183		1,218	501
	−1,461	−121		1,967	291		0	694
	−0,684	− 59	14. u. 15./2.	1,962	300		−0,686	843
							−0,936	875

Beide Elemente 15 und 15a enthielten die Aluminiumbronze in Streifen von 1 mm Dicke. Die Breite betrug bei Nr. 15 3 mm, bei Nr. 15a 4 mm.

15 und 15a zeigen unter sich keine großen Abweichungen, wohl aber eine Abweichungen von Kupfer-Eisen, mit dem sie jedoch der Form nach große Übereinstimmung zeigen. Darüber, daß die Kurven von prozentuell stark verschiedenen Legierungen näher beisammen liegen können, als die von wenig verschiedenen vgl. Reichard.[1]) Ferner über Cuproaluminiumlegierungen Pécheux.[2])

16. Kobalt-Neusilber.

Dat.	e_1	t	Dat.	e_1	t	Dat.	e_1	t
1909	−0,408	−183		0,655	75	17./2.	3,741	286
24./2.	−0,446	−118		2,026	179		3,991	300
	−0,374	− 65		3,118	246		6,224	440
	−0,296	− 45		3,741	282		8,417	609
				3,991	296		9,272	769
17./2.	0	0					8,558	902
	0,179	26,3						

Für 0° bis — 200° sind zwei Beobachtungsreihen vorhanden. Die Kulminationen differieren um 0,6°, die Maxima der e. m. K. um 0,02 M.-V.

1) G. Reichard, Ann. d. Phys. **6.** p. 850. 1901.
2) H. Pécheux, Compt. rend. **148.** p. 1041. 1909.

16a. Kobalt-Neusilber (1912).

Dat.	e_1	t	d_t	d_e	Dat.	e_1	t	d_t	d_e
20./5.	−0,349	−187				3,160	251	+1	−0,015
	−0,499	−127				3,949	303	+1,5	−0,018
	−0,351	− 78			19./4.	3,949	313	−14	+0,183
	−0,389	− 54				5,478	450	−48	+0,408
19./4.	+0.934	94	+1	−0,014		6,260	617	—	+0,255
	1,954	171	+2	−0,029		5,393	787	+14	+0,150
						3,652	898	—	—

Die angegebenen Differenzen d_e und d_t sind hier keine Mittelwerte aus verschiedenen Messungen, sondern beziehen sich nur auf die Beobachtungen, welche die Tabelle enthält. Im übrigen vergleiche die Bemerkung zu Nr. 11a.

Neutrale Punkte:

1909: − 0,446 M.-V. − 118°; 9,272 M.-V. 769°
1912: ca. − 0,499 M.-V. − 127°; 6,260 M.-V. 617°.

3. Diskussion der erhaltenen Werte.

Betrachten wir zunächst die Differenzen, die sich für die Untersuchungen bei steigender und fallender Temperatur ergeben. Unzweifelhaft findet sich in ihnen eine gewisse Gesetzmäßigkeit. Wo nämlich die Differenzen etwas größere Werte erreichen, stimmt die Richtung der Abweichungen 1908 und 1912 überein, nur sind die auftretenden Differenzen 1908/09 durchweg kleiner. Dies ist wohl auf die Materialien zurückzuführen (die Blechstreifen 1912 hatten größere Lötstellen, auch waren sie, wie aus den Querschnitten Fig. 3a hervorgeht, thermisch nicht so gut zu isolieren wie die Drähte). Auch bei den Resultaten der verschiedenen Beobachtungen 1912 zeigen die Differenzen, was Größe und Richtung betrifft, im allgemeinen ziemliche Übereinstimmung.

Übrigens zeigen sich bezüglich der besprochenen Differenzen auch Ähnlichkeiten der verschiedenen Thermoelemente untereinander; z. B. liegen die Maximaldifferenzen bei Nickel-Nickelin und Nickel-Neusilber oberhalb 400° und haben eine Größe von 0,2 bzw. 0,1 M.-V.: Nickel-Kobalt, Kobalt-Nickelin und Kobalt-Neusilber haben die Maximalunterschiede oberhalb 500°, wobei die Größe für Kobalt-Nickelin und Kobalt-Neusilber ca. 0,5 bzw. 0,4 M.-V., für Nickel-Kobalt

0,3 M.-V. ist. Ferner ist für sämtliche 1912 untersuchten Elemente, außer Nickel-Kobalt, der bei sinkender Temperatur erhaltene Wert der e. m. K. (bezogen auf den positiven Bereich der e. m. K.) der kleinere. Wenn man statt der Nickel-Kobaltkurve das Spiegelbild zur Temperaturachse, d. h. die Kurve Kobalt-Nickel zeichnet, gilt das eben Gesagte auch für diese Linie.

Bei der Frage nach dem Ursprung dieser Differenzen wird man zunächst an die Trägheit der Lötstellen des Masseelementes und des zu untersuchenden Elementes denken. Das Vorzeichen der Abweichungen würde dann aber nur für die meisten Werte zwischen 0 und 300° und für die ganz hohen Temperaturen (ca. 900°) gelten, zwischen 300 und 600° aber nicht überall stimmen.

Eine weitere Fehlerquelle wäre die Wärmeleitung. Abgesehen von den Metallpaaren, die Aluminium und Kupfer enthalten, dürfte aber dieser Fehler nach den Tabellen von Meissner[1]) nicht in Betracht kommen, da wir es ja durchweg mit schlechten Wärmeleitern zu tun haben, und da auch die Querschnitte der benützten Materialien klein sind.

Ebensowenig können diese Differenzen auf Inhomogenität beruhen, sie müßten dann viel unregelmäßiger sein.

Somit bleibt als weitere Erklärungsmöglichkeit nur noch die Annahme einer Hysteresis, die von Harrison l. c. und Belloc[2]) gemacht wird. Beide nehmen an, daß beim Umwandlungspunkt eines der beiden Metalle (d. h. bei der Temperatur, bei welcher in dem einen der beiden Metalle molekulare Umlagerungen stattfinden) eine Verzögerung in der Erreichung des Endzustandes eintrete, die eben bei einer gewöhnlichen Untersuchung als Hysterese in die Erscheinung tritt. Zu solchen Annahmen dürfte stimmen, daß gerade für die Kobalt enthaltenden Elemente die Maximaldifferenz der e. m. K. oberhalb 500° liegt, abgesehen von Kobalt-Nickeleisen. Ist bei einem Thermoelement Eisen eines der beiden Metalle, so liegen die größten Differenzen in der Nähe von 900°. Da nun für Kobalt ein Umwandlungspunkt bei 550° besteht (Pécheux[3]) und für Eisen ein solcher bei 800°, so läßt sich eine solche Verzögerung in der

1) F. Meissner, Wiener Berichte **115.** (IIa) p. 847. 1906.
2) G. Belloc, Ann. de chim. et de Phys. (7) **30.** p. 42. 1903.
3) H. Pécheux, Le pyromètre thermoélectrique p. 160.

Umwandlung wohl nicht in Abrede stellen. Andererseits jedoch sind die Abweichungen zu groß, als daß man sie allein der Hysteresis zuschreiben könnte.

Ein Teil der Differenzen muß wohl auf Trägheit bei der Erwärmung bzw. Abkühlung, ein Teil auf die eben erwähnte Verzögerung am Umwandlungspunkt und ein dritter auch nicht unbeträchtlicher Teil auf bleibende Strukturänderungen in den hohen Temperaturen zurückgeführt werden. Das letztere ist schon deshalb wahrscheinlich, weil die Differenzen kleiner ausfielen, wenn man zuerst von 1000 auf 300° ging und dann erst von 300 auf 1000°, als wenn die Untersuchungen in umgekehrter Reihenfolge vorgenommen wurden.

Messungsdifferenzen zeigen sich auch bei den mit gleichen Kombinationen an verschiedenen Beobachtungstagen erhaltenen Werten. Sie sind für die im Jahre 1908/09 untersuchten Materialien aus den Tafeln, für die vom Jahre 1912 aus der graphischen Darstellung zu entnehmen. Nach dieser graphischen Darstellung betragen die Temperaturdifferenzen bis zu 20°, die Differenzen der e. m. K. überschreiten 0,25 M.-V. nur bei Kobalt–Neusilber in der Nähe von 300°. Diese Differenzen lassen sich am leichtesten durch Inhomogenitäten des Versuchsmaterials, die sicherlich vorlagen, sowie durch Strukturänderungen beim Erhitzen usw. erklären.

Weitere Schlüsse auf die Größe der auftretenden Fehler kann man noch ziehen, indem man die verschiedenen Thermoelemente untereinander vergleicht, ein Vergleich, der freilich im allgemeinen nicht gemacht wird und bei Untersuchung nur eines Metallpaares auch nicht gemacht werden kann. Diese Prüfung läßt sich auf zwei Arten durchführen.

Der erste Weg ist folgender: Man zeichnet die Kurven genau durch die beobachteten Punkte und setzt entsprechende Ordinaten zusammen. Die so entstehende neue Kurve müßte, wenn alle Beobachtungen fehlerlos wären, mit der direkt beobachteten zusammenfallen. Dies wurde für einige der Messungen vom Jahre 1908/09 ausgeführt (die konstruierten Kurven sind in Fig. 4 gestrichelt).

Es konnte konstruiert werden:

2a. Konstantan–Eisen = Konstantan–Nickel + Nickel–Eisen.

Die große Verschiedenheit von 2 und 2a ist bedingt durch die Verschiedenheit des Konstantans in Konstantan–Nickel und Konstantan–Eisen.

5a. Nickel–Eisen = Nickel–Nickeleisen + Nickeleisen–Eisen.

Die Maximaldifferenz zwischen 5 und 5a beträgt 0,2 M.-V. in der Gegend von 200°, unter 0° ist sie etwa 0,1 M.-V.

3a. Nickel–Kobalt = Nickel–Nickeleisen — Kobalt–Nickeleisen.
3b. Nickel–Kobalt = —Konstantan–Nickel + Konstantan–Kobalt.
3c. Nickel–Kobalt = Nickel–Nickelin — Kobalt–Nickelin.
3d. Nickel–Kobalt = Nickel–Neusilber — Kobalt–Neusilber.

Zwischen diesen Kurven betragen die Maximaldifferenzen 0,5 M.-V. bei 700°. Unter 0° ist die Differenz ebenso groß, aber die Werte der untersuchten Kurve liegen zwischen den Werten der konstruierten Kurven. Diese Übereinstimmung unter 0° muß als schlecht bezeichnet werden, wenn man sie mit den sonst unter 0° auftretenden Differenzen vergleicht. (Unter 0° sind in Fig. 4 keine konstruierten Kurven eingezeichnet, da dort schon die beobachteten sehr eng liegen. 3d fällt meist mit 3b oder 3c zusammen und fehlt deshalb in der Darstellung.)

12a. Kupfer–Eisen = — Aluminium–Kupfer + Aluminium–Eisen.

Maximaldifferenz 0,2 M.-V. bei 570°. Übereinstimmung unter 0° gut.

Die Kobalt–Eisenkurve ist unter 0° beobachtet, über 0° konstruiert.

17a. Kobalt–Eisen = Kobalt–Nickeleisen + Nickeleisen–Eisen.
17b. Kobalt–Eisen = — Konstantan–Kobalt + Konstantan–Nickel + Nickel–Eisen.
17c. Kobalt–Eisen = — Nickel–Kobalt + Nickel–Eisen.
17d. Kobalt–Eisen = — Konstantan–Kobalt + Konstantan–Eisen.

Die Maximaldifferenz beträgt unter Nichtberücksichtigung von 17d, wo anderes Konstantan verwendet worden war, 0,4 M.-V. bei 1000°. Unter 0° ist die Maximaldifferenz mit Einschluß der untersuchten Kurve 0,1 M.-V.

Für die zweite Art der Prüfung der Resultate durch gegenseitige Kontrolle zeichnet man die Kurven derart, daß bei der Konstruktion einer Kurve aus zwei entsprechenden anderen keine Differenzen auftreten. Dann werden aber im allgemeinen die wirklich beobachteten Punkte nicht auf den zugehörigen Kurven liegen (es müßte denn sein, daß die Werte fehlerfrei wären). Dies ist für die Resultate vom Jahre 1912 ausgeführt (Fig. 5).

Wie die Kurven zu zeichnen sind, läßt sich mittels der vier Gleichungen:

Nickel–Kobalt + Kobalt–Nickelin = Nickel–Nickelin.
Nickel–Kobalt + Kobalt–Neusilber = Nickel–Neusilber.
Nickel–Nickelin + Nickelin–Neusilber = Nickel–Neusilber.
Kobalt–Nickelin + Nickelin–Neusilber = Kobalt–Neusilber

und der beobachteten Werte leicht finden. Mir lagen nur für fünf von den sechs Kombinationen der benutzten vier Metalle direkte Beobachtungswerte vor (diese Art der Darstellung war nicht von Anfang an beabsichtigt, sonst wäre die sechste Kombination auch direkt untersucht worden). Wären auch für Nickelin–Neusilber Beobachtungsresultate vorhanden gewesen, dann hätten sich die berechneten Kurven möglicherweise noch ein klein wenig verschoben.

Betrachtet man den Betrag, um den die so gezeichneten Kurven von den beobachteten Punkten abweichen, so wird eine Abweichung von 0,2 M.-V. gegenüber den beobachteten mittleren Werten kaum überschritten.

Über diese Abweichungen der beobachteten und berechneten Werte, die ebenfalls ziemliche Gesetzmäßigkeit zeigen, ist es schwer, bestimmte Vermutungen auszusprechen. Man könnte an den Einfluß der Oxydation der Materialien denken.

Es kann nach alledem bei den untersuchten Werten von großer absoluter Genauigkeit nicht gesprochen werden, insbesondere, wenn man die Arbeiten von Chassigny und Abraham, Belloc und Harrison vergleicht. Doch erstreckten sich ihre Untersuchungen nicht auf eine so große Zahl von Metallpaaren und, abgesehen von Harrison, auch nicht auf so weite Temperaturintervalle. Wie bekannt ist und wie auch aus den Unterschieden meiner Messungen 1908/09 und 1912 hervorgeht, üben Reinheit und Homogenität der Materialien großen Einfluß auf die e. m. K. aus und deshalb hätte eine größere Genauigkeit in den Resultaten, die sich nur durch umständliche Vorbehandlung der Metalle, wie durch Untersuchung unter Luftabschluß usw. hätte erreichen lassen, keinen besonders großen Wert.

Überblickt man die Kurven in ihrer Gesamtheit, so bemerkt man, daß der Verlauf der e. m. K. verschiedener Metallpaare gewisse Übereinstimmung zeigt. Es lassen sich drei Gruppen bilden, die besondere Ähnlichkeit zeigen. Damit diese Ähnlichkeit deutlich wird, muß man sich teilweise statt der gezeich-

neten Kurven deren Spiegelbilder bezüglich der Temperaturachse vorstellen. Dies drückt sich in der Bezeichnung (vgl. p. 31) dadurch aus, daß die Reihenfolge der beiden Metalle des Elements vertauscht ist (z. B. Konstantan–Nickel, das Spiegelbild ist Nickel–Konstantan). Die drei Gruppen sind:

I.

a) Kobalt–Nickel (3), Kobalt–Nickelin (11), Kobalt–Neusilber (16).
b) Kobalt–Nickeleisen (4), Kobalt–Eisen (17).

II.

a) Nickel–Konstantan (10), Nickel–Nickelin (13), Nickel–Neusilber (1).
b) Kupfer–Eisen (12).
c) Aluminiumbronze–Eisen (15), Aluminium–Eisen (8).

III.

Nickeleisen–Eisen (6), Nickel–Eisen (7), Konstantan–Eisen (2). Nickel–Nickeleisen (5).

Aluminium–Kupfer (9), und Konstantan–Kobalt (14) sind schwer unterzubringen. Die Kurven der Gruppe I und II haben *einen* Wendepunkt in der Gegend von 400 bis 600° (nur Nickel–Neusilber besitzt noch einen weiteren Wendepunkt in der Nähe von 0°).

Gruppe III besitzt drei Wendepunkte bei ca. 0°, bei 400° und 800°. (Wendepunkte im mathematischen Sinn, nicht neutrale Punkte.)

Kurze Zusammenfassung der Resultate.

1. Auffindung doppelter neutraler Punkte bei Kobalt–Nickel, Kobalt–Neusilber und Kobalt–Nickelin (Nr. 3, 16, 11).

2. Die näherungsweise Festlegung des Verlaufs der e. m. K. der unter 1. erwähnten Thermoelemente, sowie von Nickel–Neusilber (1), Kobalt–Nickeleisen (4), Nickel–Nickeleisen (7), Konstantan–Nickel (10), Nickel–Nickelin (13), Konstantan–Kobalt (14), Aluminiumbronze–Eisen (15) und Kobalt–Eisen (17) im Intervall — 200° bis 1000°.

3. Bestätigung des auffälligen Verlaufs der e. m. K. von Eisen–Nickeleisen (6) (Barett l. c.), von Nickel–Eisen (5) (Harrison) und von Kupfer–Kobalt (Pécheux, diese Kurve läßt sich aus den von mir untersuchten durch Konstruktion bilden).

4. Einteilung der gefundenen Kurven in bestimmte Gruppen, die den Zusammenhang zwischen der e. m. K. und den Materialien der Thermoelemente leicht erkennen lassen.

Zum Schluß möge es mir gestattet sein, Hrn. Professor Dr. von Koch, auf dessen Veranlassung und unter dessen Leitung die Arbeit gemacht wurde, meinen herzlichsten Dank auszusprechen sowohl für das Interesse, das er an der Arbeit genommen, als auch für die große Bereitwilligkeit, mit der er mir die Mittel des Instituts und der Bosch-Stiftung zur Verfügung gestellt hat.

Stuttgart, Physikalisches Institut der Kgl. Technischen Hochschule, Dezember 1912.